

CLIPPEDIMAGE= JP402175106A
PAT-NO: JP402175106A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02175106 A
TITLE: MANUFACTURE OF RESIN COMPOSITION CONTAINING
POLYPHENYLENE ETHER AND
POLYAMIDE

PUBN-DATE: July 6, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ISHIDA, KAZUNARI

OTSUKA, KATSUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON G II PLAST KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63293663

APPL-DATE: November 22, 1988

INT-CL (IPC): B29B007/84; C08L071/12 ; C08L077/00

US-CL-CURRENT: 264/211.21

ABSTRACT:

PURPOSE: To manufacture a resin composition of superior appearance, fluidity and resistance to impact at the low temperature by providing a first raw material feeding inlet on the upstream and a second raw material feeding inlet on the downstream side and also providing a vacuum vent between said inlets.

CONSTITUTION: A first raw material feeding inlet A<SB>3</SB>, a vacuum vent B<SB>2</SB> and a second raw material feeding inlet A<SB>4</SB> are provided in said order in the flowing direction of a raw material in an extruder.

Polyphenylene ether, a compatibilizer, a rubber-like polymer and, if desired, a styrene family polymer are introduced from the first raw material inlet

A<SB>3</SB>, while polyamide only is introduced from the

second raw material
feeding inlet. Thus, polyphenylene ether and the
compatibilizer are reacted
and mixed effectively before the same are mixed with
polyamide, and further the
rubber-like polymer and a styrene family polymer can be
dispersed uniformly and
finely in polyphenylene ether. The temperature between the
first raw material
feeding inlet A<SB>3</SB> and the second raw material
feeding inlet A<SB>4</SB>
should preferably be retained in the range of
270-370°C, and the vacuum
vent B<SB>2</SB> removes forcibly gaseous substance
generated at said
temperature at the time of mixing under reduced pressure.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平2-175106

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)7月6日

B 29 B 7/84
C 08 L 71/12
77/00LQP
LQV7729-4F
7921-4J
7038-4J

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ポリフェニレンエーテル及びポリアミドを含む樹脂組成物の製造方法

⑯ 特 願 昭63-293663

⑰ 出 願 昭63(1988)11月22日

⑱ 発 明 者 石 田 一 成 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2
 ⑲ 発 明 者 大 塚 勝 雄 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘2-2
 ⑳ 出 願 人 日本ジーイープラスチックス株式会社 東京都中央区日本橋本町2丁目7番1号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 松井 光夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリフェニレンエーテル及びポリアミドを含む樹脂組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 押出機を用いてポリフェニレンエーテル、ポリアミド及び相溶化剤を含む樹脂組成物を製造する方法において、前記押出機が、原料の流れ方向に対して、上流側に設けられた第1原料供給口、下流側に設けられた第2原料供給口、及び前記第1及び第2原料供給口の間に設けられたバキュームベントを有し、該バキュームベントによって減圧で脱気しながら前記第1原料供給口からポリフェニレンエーテル及び相溶化剤を含む組成成分を導入しそして第2原料供給口からポリアミドを導入することを特徴とする方法。
2. 第1原料供給口から第2原料供給口までの温度及び第2原料供給口からダイまでの温度がそれぞれ270～370℃及び220～320℃に保持される請

求項第1項の方法。

3. バキュームベントの減圧度が50cmHg以上である請求項第1項又は第2項の方法。

4. 前記バキュームベントが、原料の流れ方向に対して、第1原料供給口から導入された原料成分が完全に溶解する部分よりも下流側でかつ第2原料供給口から導入された原料成分を吸い込まない程度に第2原料供給口より上流側に設けられている請求項第1項乃至第3項のいずれか1項の方法。

5. 第1原料供給口からポリフェニレンエーテル、相溶化剤及びゴム状重合体を含む組成成分を導入する請求項第1項乃至第4項のいずれか1項の方法。

6. 第1原料供給口からポリフェニレンエーテル10～70重量部、相溶化剤0.01～10重量部、及びゴム状重合体1～30重量部を含む組成成分を導入し、第2原料供給口からポリアミド30～70重量部を導入する請求項第1項乃至第4項のいずれか1項の方法。

7. 前記ポリフェニレンエーテルがポリ(2,6-

ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルであり、前記相溶化剤がクエン酸であり、前記ゴム状重合体がスチレン-ブタジエン共重合体(SBS)、水素化されたスチレン-ブタジエン共重合体(SEBS)及びスチレン-エチレン-プロピレン共重合体(SEP)から選ばれる少なくとも1つの共重合体であり、そして前記ポリアミドがナイロン6又はナイロン66である請求項第6項の方法。

8. 第1原料供給口から導入される前記組成成分が30重量部以下のポリスチレン及び/又はゴム強化ポリスチレンをも含む請求項第6項又は第7項の方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は樹脂組成物、特にポリフェニレンエーテル及びポリアミドを含む樹脂組成物の製造方法に関する。

従来の技術及び発明が解決しようとする課題

ポリフェニレンエーテルとポリアミドとを相溶化してなる樹脂組成物は優れた耐衝撃性、耐熱性、

耐溶剤性を有することが知られ、広範囲の用途が開かれている。近年、特に自動車用の外板用に適した材料としても注目を集めている。

ポリフェニレンエーテルとポリアミドとの相溶化を図る技術は、従来より数多く提案されている。それらは、例えば無水マレイン酸、アミノ油等の特定の官能基を有する化合物の添加あるいはポリマーの末端基の変性等によるものである。

しかしながら、該樹脂組成物の製造は従来通りの押出機(第1図、第2図参照)を用いて行なわれている。すなわち、単一の原料供給口(A_1 、 A_2)よりすべての組成成分が一度に導入される。このために、熔融混練時に発生するガス状物質の除去(脱気)が十分になされずかつ組成成分の微分散を達成することが困難であった。第2図に示す如く、脱気バント(B_1)を備えた押出機もあるが、この脱気バントは組成成分に少量含まれた水分(水蒸気)の脱気を図る程度のものにすぎず、熔融混練時に発生するガス状物質の除去のためには全く不十分である。

このため、従来の方法によっては、シルバーストリーク等の発生のない優れた外観を有しかつ物性、特に自動車の外板用材料として要求される優れた流動性及び低温における耐衝撃性を有するポリフェニレンエーテル及びポリアミドを含む樹脂組成物を製造することは困難であった。

したがって、本発明の目的は自動車の外板用材料としても好適な、特に優れた外観、流動性及び低温における耐衝撃性を有するポリフェニレンエーテル及びポリアミドを含む樹脂組成物を製造する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

本発明は、熔融混練時にガス状物質を多量に発生する組成成分(第1成分)とその他の組成成分(第2成分)とをそれぞれ別個の原料供給口から導入し、そして第2成分を導入する前に第1成分の熔融混練によって発生するガス状物質を強制的に脱気してやることとすれば該ガス状物質は第2成分に阻害されることなしに効率よく脱気されかつ組成成分相互の微分散が達成されることを見出

したことに基づくものである。

すなわち、本発明は押出機を用いてポリフェニレンエーテル、ポリアミド及び相溶化剤を含む樹脂組成物を製造する方法において、前記押出機が、原料の流れ方向に対して、上流側に設けられた第1原料供給口、下流側に設けられた第2原料供給口、及び前記第1及び第2原料供給口の間に設けられたバキュームバントを有し、該バキュームバントによって減圧で脱気しながら前記第1原料供給口からポリフェニレンエーテル及び相溶化剤を含む組成成分を導入しそして第2原料供給口からポリアミドを導入することを特徴とする方法である。

本発明で使用する押出機(第3図参照)には、原料の流れ方向に対して第1原料供給口(A_3)、バキュームバント(B_2)及び第2原料供給口(A_4)がこの順序で設けられている。第1原料供給口(A_3)からはポリフェニレンエーテル、相溶化剤、ゴム状重合体、及び所望により、スチレン系重合体が導入され、そして第2原料供給口

からはポリアミドのみが導入される。従って、ポリフェニレンエーテル及び相溶化剤がポリアミドと混合される前に、効果的に反応又は混合されることになる。さらに、同時に導入されたゴム状重合体、スチレン系重合体をポリフェニレンエーテル中に均一に微分散させることができる。

第1原料供給口(A₃)と第2原料供給口(A₄)との間の温度は270~370℃の範囲に保持されることが好ましい。温度が270℃より低いとき、ポリフェニレンエーテルと相溶化剤との反応及びガス状物質の脱気が不十分でありかつゴム状重合体等の組成成分を均一に微分散させることが困難になり、温度が370℃より高いとき混合成分の熱分解が起こり好ましくない。

第1原料供給口(A₃)と第2原料供給口(A₄)との間に設けられたバキュームベント(B₂)により、混合時に前記温度で発生する気体状物質を減圧下に強制的に除去する。バキュームベントの減圧度は好ましくは50cmHg以上、より好ましくは約60cmHg以上(絶対圧として約16cmHg

以下)である。これにより成形品の外観を損ねるシルバーストリークの発生を防止することができると共に諸物性の改良に好ましい影響をおよぼす。

バキュームベント(B₂)と第1原料供給口(A₃)及び第2原料供給口(A₄)との距離(L₁及びL₂)は特に臨界的ではない。しかし、バキュームベントと原料供給口があまり接近しているとき、原料供給口から導入された粉体の原料成分がバキュームベントに吸い込まれることがあり得るので、これを防止する装置、例えばメルトシールするためのスクリュージェイン等が必要とされる。従って、バキュームベントは、第1原料供給口から導入した原料成分が完全に溶解する部分よりも、原料成分の流れ方向に対して下流側でありかつ第2原料供給口から導入された原料成分を吸い込まない程度に第2原料供給口よりも上流側に設けられることが好ましい。

なお、第1原料供給口とバキュームベントとの間に、さらにベント孔を設けて原料の脱気、特に原料に含まれた水分の除去を計ることもできる。

第2原料供給口(A₄)からポリアミドが単独で導入され、第1原料供給口(A₃)からの原料成分と均一に混合されながらダイ(C₃)へ向って流れ最終的なポリフェニレンエーテル及びポリアミドを含む樹脂組成物が得られる。

このとき、第2原料供給口(A₄)とダイ(C₃)との間の温度は220~320℃の範囲に保持されることが好ましい。温度が220℃より低い時組成成分相互の反応が不十分であり十分な相溶性が得られない。一方、温度が320℃より高い時組成成分の熱分解が起こり好ましくない。

本発明で用いられるポリフェニレンエーテルの好ましい具体例としては、例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エー

テル、などが挙げられる。

本発明で用いられるポリアミドの好ましい具体例としては、例えばポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、そしてこれらポリアミドの共重合体及び混合物を挙げることができる。

本発明で用いられる相溶化剤は特に制限的ではなく、従来技術によって使用されているあらゆる相溶化剤を使用することができる。それらには、例えばクエン酸、無水マレイン酸、アマニ油、液状ポリブタジエン等の特定の官能基を有する化合物がある。

本発明の方法を適用して製造される樹脂組成物は、好ましくはゴム状重合体を含む。本発明で用いられるゴム状重合体の具体例としては、例えば天然ゴム、ブタジエン重合体、ブタジエン-スチレン共重合体及びその水添物(ランダム共重合体、

ブロック共重合体、グラフト共重合体などすべて含まれる。)、イソブレン重合体、クロロブタジエン重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブチレン重合体、イソブチレン-ブタジエン共重合体、イソブチレン-イソブレン共重合体、アクリル酸エステル重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン=プロピレン-ジエン共重合体、チオコールゴム、多硫化ゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム(たとえば、ポリプロピレンオキシドなど)、エピクロロヒドリンゴム等を挙げることができる。

また本発明の方法が適用される樹脂組成物は、場合によりスチレン系重合体を含むことができる。本発明で用いられるスチレン系重合体としては、例えばスチレンもしくはその誘導体の単独重合体並びに例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、ブチルゴム、EPDM、エチレン-プロピレン共重合体、天然ゴム、エピクロロヒドリンのごとき、天然または合成エラストマー物質を混合あるいはこれらで変性されたスチレン系重合体、更には、

スチレン含有共重合体、例えば、スチレン-アクリロニトリル共重合体(SAN)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(ABS)を挙げることができる。本発明のために好ましいスチレン系重合体はホモポリスチレンおよびゴム強化ポリスチレン等を挙げることができる。

本発明の方法を適用して製造される樹脂組成物は、前記各成分を次の量で含むことが好ましい。

ポリフェニレンエーテル	10~70重量部
ポリアミド	30~70 "
ゴム状重合体	1~30 "
相溶化剤	0.01~10 "
スチレン系重合体	0~30 "

以下実施例により本発明をより具体的に説明する。

実施例1~4

第1原料供給口からバキュームベントまでの距離(l_1)960mm、バキュームベントから第2原料供給口までの距離(l_2)340mm、及び第2原

料供給口からダイまでの距離1100mmを有し、スクリー径53mm、スクリー長さ2340mm($L/D=44$)の2軸押出機を用いて、下記の条件下で表1に示す組成成分の熔融混練押出しを行いペレットを得た。このときポリアミドは第2原料供給口から導入し、それ以外の成分は第1原料供給口から導入した。

バキュームベント減圧度: 60cmHg

バレル設定温度:

第1原料供給口から

第2原料供給口までの間 360℃

第2原料供給口からダイまでの間 280℃

スクリー回転数: 330rpm

押し出し速度: 80kg/時間

得られたペレットを120℃で4時間乾燥した後、280℃で射出成形により試験片を作成した。

このようにして得られたペレット及び試験片を用いて、樹脂組成物の性質の試験を行った。試験の結果は表1に示す通りである。

比較例 1

ポリアミドを含む全組成成分を第1原料供給口から導入した以外は実施例1~4と同様にしてペレット及び試験片を作成し、樹脂組成物の性質の試験を行った。

試験の結果は表1に示す通りである。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル重量部	38	44	40	49	49
ポリスチレン	5				
ゴム状重合体	8	10	10	10	10
SEBS	"	"	"	"	"
SEP	4	5	5		
クエン酸	"	1.4	1.4	1.4	1.4
ナイロン6	"	41	45	41	41
ノッチ付アイソット	76	81	76	80	76
衝撃強度 (kg・cm/cm)					
-40℃高速衝撃テスト	延性	延性	延性	延性	脆性
破壊形態	530	500	500	510	380
吸収エネルギー (kg・cm)	15	8	15	10	11
MI (g/10分)	良好	良好	良好	良好	流れ傾様有り
成形品外観					

実施例 4 と比較例 1 との比較において、実施例 4 では各性質、特に -40℃ 高速衝撃テストの結果が飛躍的に向上していると共に外観においても改良の度合は顕著である。

実施例 5 及び比較例 2

実施例 4 で得られたペレットを 120℃ で 4 時間乾燥した。このペレットを射出成形機のパレル中、330℃ で 20 分間滞留させた後、射出成形によって 150 × 150 × 3 mm の角板を作成した。

一方、バキュームバントが設けられていない 2 軸押出機を用いた以外は上記と同様にして同じ大きさの角板を作成し、二つの角板の外観の比較を目視によって行った。

結果は表 2 に示す通りである。

表 2

	実施例 5	比較例 2
バキュームバントの有無	有	無
角板の外観	良好	シルバーストリーク有り

4. 図面の簡単な説明

第 1 図及び第 2 図は従来の押出機を示す略図、第 3 図は本発明の方法に用いられる押出機を示す略図である。

A₁、A₂ … 原料供給口

B₁ … 脱気バント

A₃ … 第 1 原料供給口

A₄ … 第 2 原料供給口

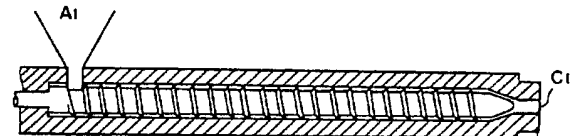
B₂ … バキュームバント

C₁、C₂、C₃ … ダイ

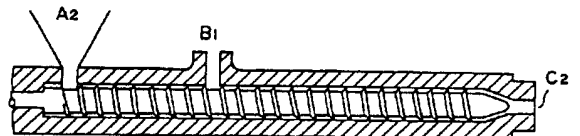
l₁ … 第 1 原料供給口からバキュームバントまでの距離

l₂ … バキュームバントから第 2 原料供給口までの距離

第 1 図



第 2 図



第 3 図

